

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000260

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0401154  
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 April 2005 (08.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 2005 / 000260

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Leuc', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire


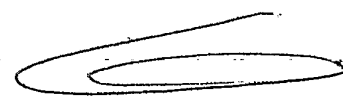
DB 540 e 7 / 210502

REMISES NÉCESSAIRES DATE <b>06 FEV 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401154</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>06 FEV. 2004</b> PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE A L'attention de Pierre GRANET	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 2010 - PGR/db			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° _____ Date _____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date _____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE DE FABRICATION DODECYLMERCAPTANS			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES DÉPÔTS  
DATE **6 FÉV 2004**  
LIEU **75 INPI PARIS 34 SP**  
**0401154**  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom	GRANET	
Prénom	Pierre	
Cabinet ou Société	ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet La Défense 10
	Code postal et ville	92 10 19 11 PARIS LA DEFENSE CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 89 68	
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)	pierre.granet@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
GRANET Pierre Mandataire 		
(6 Février 2004)		

## PROCEDE DE FABRICATION DE DODECYLMERCAPTANS

La présente invention concerne un procédé de fabrication de tertio-alkyl mercaptans, le produit ainsi fabriqué et son utilisation comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de polymérisation radicalaire.

Les alkyl mercaptans, et notamment les tertio-alkyl mercaptans, sont largement utilisés dans les réactions de polymérisation industrielles car ils permettent de diminuer la longueur des chaînes de polymères et d'abaisser leur masse moléculaire. Les polymères ainsi obtenus ont une viscosité plus faible, ce qui est souvent nécessaire dans certaines applications, par exemple pour une mise en forme aisée de la matière plastique par les techniques usuelles telles que le moulage par injection.

On connaît par la demande FR 2531426 un procédé de préparation de tertio-alkyl mercaptans, notamment de tertio-dodécylmercaptans, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une oléfine. Ce document mentionne la mise en œuvre de ce procédé à partir du tri-isobutylène qui est un mélange de 2 isomères du dodécène: Le di-méthyl-4,4-néopentyl-2-pentène-1 et le pentaméthyl-2,2,4,6,6-heptène-3. Il décrit de façon beaucoup plus précise la mise en œuvre dudit procédé à partir du tétrapropylène.

Le tétrapropylène, qui est disponible commercialement, est obtenu par oligomérisation du propène dans des conditions contrôlées de température et de pression, en présence soit d'un catalyseur acide comme des acides minéraux tels  $H_3PO_4$  et  $H_2SO_4$ , soit d'un catalyseur organométallique tels les alkyles d'aluminium ou les métaux alcalins. Le tétrapropylène correspond à un mélange d'alcènes ayant de 10 à 14 atomes de carbone (monooléfines de  $C_{10}$  à  $C_{14}$ ), dans lequel la teneur en alcène à 12 atomes de carbone (également appelé dodécène ou oléfine en  $C_{12}$ ) est comprise entre 55 et 85 %, de préférence entre 60 et 80% en poids. Chacun de ces alcènes est présent dans ledit mélange sous la forme d'isomères de position de la double liaison et d'isomères géométriques. Le dodécène correspond au tétramère du propène, et la présence (dans le produit de la réaction d'oligomérisation du propène conduisant au  $C_{12}$ ) d'oléfines en  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{14}$  résulte de réactions secondaires.

Il est toujours souhaitable de disposer de nouveaux procédés de fabrication de tertio-alkylmercaptans, notamment de tertio-dodécylmercaptans, afin de pouvoir proposer ces derniers dans les meilleures conditions technico-économiques possibles

aux industriels qui les utilisent dans leurs différentes applications, notamment dans leur application comme agent de transfert de chaîne.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de préparation de tertio-dodécylmercaptan caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de l'hydrogène sulfuré  
5 sur du tri-n-butène en présence d'un catalyseur.

On entend par la dénomination « tri-n-butène » désigner un mélange de monooléfines obtenu par oligomérisation de n-butène en présence d'un système catalytique qui est souvent identique à celui mentionné précédemment. Les alcènes  
10 présents dans ledit mélange comprennent de 11 à 13 atomes de carbone, la teneur (exprimée en poids) en dodécène étant supérieure à 90 %, de préférence à 95 % en poids. Le tri-n-butène est disponible commercialement.

De façon surprenante, il a été trouvé que le procédé selon l'invention conduit par rapport au procédé du brevet FR 2 531 426, à un agent de transfert de chaîne dont l'utilisation dans les réactions de polymérisation radicalaire permet d'obtenir des  
15 polymères (ou matières plastiques) ayant une viscosité encore abaissée. Une telle propriété est particulièrement intéressante au plan pratique. Elle permet par exemple une mise en forme plus rapide de la matière plastique par les techniques usuelles de moulage par injection, autorisant ainsi une augmentation de la productivité des chaînes de production des objets moulés. Elle permet également, par exemple dans le cas d'un  
20 copolymère styrène/butadiène, de diminuer la quantité d'agent de transfert qui est nécessaire à la fabrication d'un copolymère possédant la propriété rhéologique requise, par exemple en vue de son application comme agent liant pour le couchage du papier.

Le tertio-dodécylmercaptan obtenu par le procédé selon l'invention est un mélange complexe comprenant des thiols de 11 à 13 atomes de carbone, dont la teneur  
25 en dodécane-thiol est supérieure à 90 %, de préférence à 95 % en poids.

Le catalyseur utilisable dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi un composé acide, un oxyde métallique ou une combinaison de ces 2 produits. Comme composé acide, on peut utiliser un acide de Lewis et/ou de Brönsted, solide ou liquide, miscible ou non dans le milieu de réaction, choisi par exemple parmi un acide  
30 organique ou inorganique, une alumine, une argile, une silice ou une silice-alumine, une zéolithe, un hétéropolyacide ou une résine échangeuse de cations faiblement ou fortement acide. Parmi les métaux dont un oxyde peut être utilisé comme catalyseur, on

de conversion de 68%. De plus, l'absence d'autres composés montre que le taux de sélectivité en TDM est de 100%.

**Exemple 2 :** Utilisation du tertio-dodécylmercaptan préparé à l'exemple 1  
5 comme agent de transfert de chaîne dans la copolymérisation radicalaire du styrène et du butadiène :

Dans un réacteur de 1 litre, contenant 450 g d'eau, on introduit :

- 0,072 g de  $\text{FeSO}_4$  et 0,19 g de sel de sodium de l'acide hydroxyméthane  
10 sulfinique (de formule :  $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ ), correspondant à 2 des 3 composants du système amorceur
- 0,08 g d'EDTA (éthylène diamine tétracétate)
- 0,5 g de phosphate de sodium
- 43,3 g d'un mélange aqueux à 25% en poids de rosinate de potassium  
15 (émulsifiant)
- 76,94 g de styrène
- 163,59 g de butadiène
- 0,43 g de l'agent de transfert de chaîne préparé à l'exemple 1.

Les ingrédients ci-dessus sont ajoutés à l'eau à température ambiante sous  
20 agitation de manière à obtenir une émulsion.

Cette émulsion est refroidie à  $9,5^\circ\text{C}$ , et l'on ajoute 0,35 g d'hydroperoxyde de paramenthane (incorporé à raison de 55 % en poids dans l'eau) qui correspond au 3<sup>ème</sup> composant du système amorceur.

La polymérisation démarre dès l'introduction de l'hydroperoxyde de  
25 paramenthane, et l'on poursuit l'agitation du milieu réactionnel à 150 tour/min pendant 5 heures.

La polymérisation est arrêtée en ajoutant dans le milieu le mélange  
comprenant 0,077 g de potasse, 0,072 g de dithiocarbonate de sodium et 0,085 g de diéthyl hydroxylamine, complété à 15 g d'eau.

30 Le latex obtenu a un taux de solide d'environ 19 % en poids.

Après élimination des monomères résiduels, on obtient par séchage du latex un film de copolymère styrène/butadiène d'environ 1 mm d'épaisseur.



La viscosité à l'état fondu du film est mesurée à 100°C et pour une fréquence de 1 Hz par un rhéomètre à contrainte imposée.

On obtient une valeur pour cette viscosité de  $1,1 \cdot 10^5$  Pa.s.

5            *Exemple (comparatif) A* : Préparation de tertio-dodécylmercaptan à partir de tétrapropylène :

On utilise comme tétrapropylène un mélange commercial d'alcènes  
comprenant de 10 à 14 atomes de carbone dont la teneur en dodécène est 60 %. La  
10 composition de ce mélange est déterminée par chromatographie en phase gaz couplée à  
une spectrométrie de masse avec (pour cette dernière) une technique de détection par  
ionisation chimique positive à l'ammoniac.

On répète l'exemple 1 en remplaçant le tri-n-butène par le tétrapropylène.

On mesure un pourcentage en poids de tétrapropylène non transformé égal à  
15 25 % et un taux de conversion de 71 %. De plus, l'absence d'autres composés montre  
que le taux de sélectivité en TDM est de 100%.

*Exemple (comparatif) B* : Utilisation du tertio-dodécylmercaptan préparé à  
l'exemple A comme agent de transfert de chaîne dans la copolymérisation radicalaire  
20 du styrène et du butadiène :

On répète l'exemple 3 en remplaçant le tertio-dodécylmercaptan préparé à  
l'exemple 1 par le produit obtenu à l'exemple A.

On obtient pour la viscosité une valeur de  $1,4 \cdot 10^5$  Pa.s.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de tertio-dodécylmercaptan caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de l'hydrogène sulfuré sur du tri-n-butène en présence d'un  
5 catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi un composé acide, un oxyde métallique ou une combinaison de ces 2 produits.  
10

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur est une résine échangeuse de cation.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le  
15 catalyseur est un copolymère de styrène sulfoné avec du divinyl benzène

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 20.  
20

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est compris entre 1 et 5.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est mis  
25 en œuvre à une température comprise entre 10 et 250°C et à une pression comprise entre 5 et 80 bars.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 70 et 120°C et à une pression comprise entre 10 et 20  
30 bars.

9. Procédé selon l'une des revendications 7, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C et à une pression comprise entre 10 et 50 bars.

5           10. Tertio-dodécylmercaptan susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9.

          11. Utilisation du tertio-dodécylmercaptan tel que défini dans la revendication 10 comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de (co)polymérisation  
10 radicalaire.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 2010 - PGR/db
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		01 000 000 000
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>		
PROCEDE DE FABRICATION DODECYLMERCAPTANS		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
ATOFINA 4-8, Cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	PIRRI
	Prénoms	Rosangela
	Adresse	Rue
		07 Chemin Romas et Passades
		Code postal et ville
		16 14 1 2 1 MONTARDON
	Société d'appartenance (facultatif)	
	GROUPEMENT DE RECHERCHE DE LACQ	
<b>2</b>	Nom	FREMY
	Prénoms	Georges
	Adresse	Rue
		Chemin de Coulomme
		Code postal et ville
		16 14 3 9 0 SAUVETERRE DE BEARN
	Société d'appartenance (facultatif)	
	GROUPEMENT DE RECHERCHE DE LACQ	
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>		
 GRANET Pierre Mandataire (6 Février 2004)		

